

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

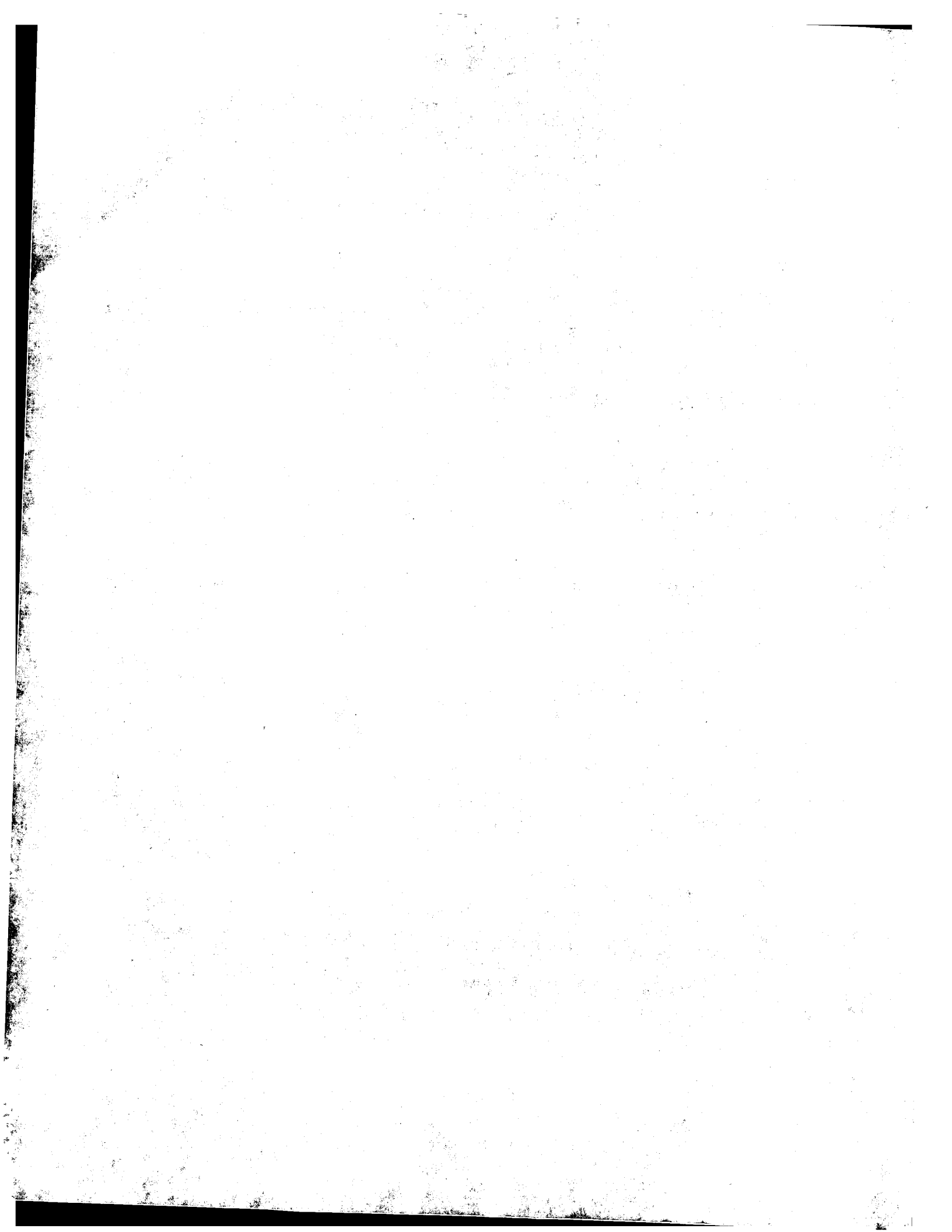
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



⑤ Int. Cl. ⑥ 日本分類
 C 08 g 26(5)G 13
 26(5)G 112
 26(5)F 131

日本国特許庁

⑦ 特許出願公告

昭47-33279

⑧ 特許公報

⑨ 公告 昭和47年(1972)8月24日

発明の数 1

(全6頁)

1

2

⑩ 樹脂の製法

⑪ 特 願 昭43-93121
 ⑫ 出 願 昭43(1968)12月20日
 ⑬ 発 明 者 伊藤正
 千葉市千城台西町1の2872-307
 同 小笠原芳彌
 市原市辰巳台西3の12
 同 梅原正志
 千葉県印旛郡四衛道町三才251
 ⑭ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社
 東京都板橋区坂下3の35の58
 代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

発明の詳細な説明

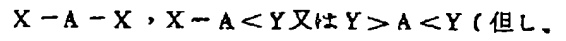
本発明は、縮合度が比較的低い可溶性ポリカーボジイミドの末端イソシアネート基を、カルボキシル基及び/又は酸無水基を有する化合物と反応せしめてアミドあるいはイミド基で結合することにより、カーボジイミド基の特性とアミドあるいはイミド基の特性とを併有した耐熱性樹脂を製造する方法に関するものである。

ポリカーボジイミドは、縮合度が比較的高い(約4以上)ものは不溶不融であり、縮合度が比

較的低い(約4以下)ものは、有機溶媒(とくにフェノール系溶媒)に可溶であるけれども、耐熱性において劣ることが知られている(D. J. Lyman N. Sadri, Makromol. Chem., 767, 1) (1963)。

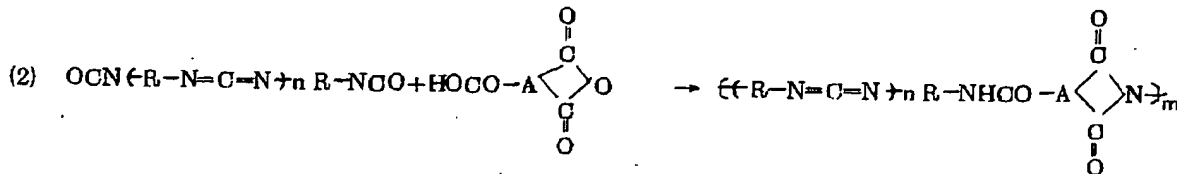
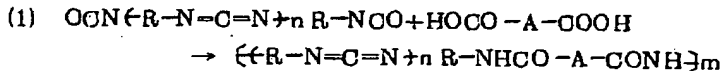
本発明の目的は、上記の如き低縮合度のポリカーボジイミドから、溶媒可溶性で、しかも耐熱性を始めとして耐薬品性その他の諸物性において優れた樹脂を製造することにある。

10 本発明のこの目的は、有機ジイソシアネートの縮合により得られるカーボジイミド化した末端にイソシアネート基を有する化合物と、一般式：



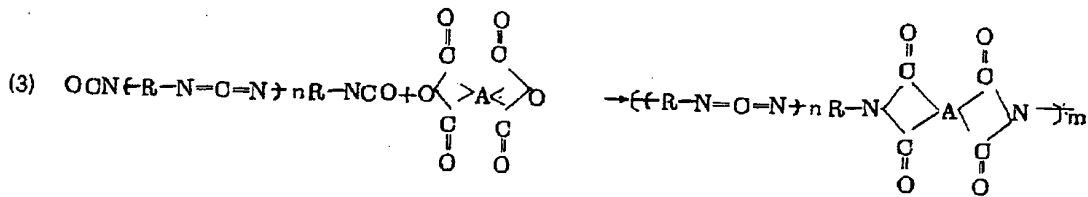
15 Xはカルボキシル基、Yは酸無水基、Aはベンゼン性の不飽和結合で特徴づけられる少なくとも1個の環を持つ2~4個の基である。)で表わされる多官能化合物とを、イソシアネート基とX又はYとの当量比0.8:1~1:0.8において反応させることによつて達成することができる。

20 本発明における上記の反応は、例えば次式の如く説明される。式中、Rはイソシアネート残基、nはポリカーボジイミドの縮合度、mは樹脂の縮合度を表わし、Aは上記と同じである。



3

4



本発明の方法における末端にイソシアネート基を有するポリカーボジイミドは、公知の方法に従いそれぞれのジイソシアネートの脱炭酸ガス縮合反応により合成される。ジイソシアネートの例としては、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、1-メチルベンゾール-2,4'-及び1-メチルベンゾール-2,6'-ジイソシアネート及びそれらの異性体混合物などの如き芳香族ジイソシアネート、或いはヘキサメチレン-1,6'-ジイソシアネート、1-カルボメトキシペンタメチレン-1,5'-ジイソシアネート、1,3'-及び1,4'-キシリレンジイソシアネート及びその異性体混合物などの如き脂肪族ジイソシアネートが挙げられる。縮合度が4以上のポリカーボジイミドは不溶不融性であるので、本発明においては縮合度が4以下のポリカーボジイミドが使用される。二種以上のジイソシアネート混合物の縮合生成物であるコポリカーボジイミドも本発明方法の原料となり得る。イソシアネート基は、そのままでも、マスクされていても良い。マスク剤としては加熱により容易に元のイソシアネート基を再生する結合をイソシアネートと作る活性水素を有する化合物が適当であり、例えばフェノール、クレゾール、マロン酸エチルエステルあるいはビスルフィドがある。

一般式 X-A-X, X-A<Y及び Y>A<Y で表わされる化合物の例としては、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸2無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸2水物などを挙げることができる。

溶液中での反応の場合、イソシアネート基がマスクされているか否かで反応条件は異なる。

マスクされていない際には、無水の不活性溶媒を用い、温度50~160℃、無水窒素ガス気流中で反応を行なう。

反応時間は20分~4.0時間である。適当な溶媒としては、アミド系溶媒例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセタミドあるいはN-メチルピロリドンや、スルホキシド系溶媒例えばジメチルスルホキシドや、ヘキサメチレンホスホルアミド又はこれらの混合物がある。反応成分の濃度は20~80%、好ましくは40~60%である。

マスクされている際には、無水の不活性溶媒中において、反応温度130~220℃で反応を行なう。反応時間は1.0~7.0時間である。適当な溶媒としては、フェノール系溶媒例えばフェノール、メタクレゾールまた混合クレゾールや、ジメチルスルホキシドや、ヘキサメチレンホスホルアミドがある。フェノール系溶媒はイソシアネートのマスク剤ともなり得るが、こうした反応条件下では不活性溶媒である。反応成分の濃度は10~80%好ましくは30~50%である。

溶媒を用いない直接反応の場合、反応成分をよく混合し反応温度120~260℃、窒素気流中で反応を行なう。反応時間20分~90分で生成した泡状固形分を、さらに160~220℃で2.0~5.0時間加熱して反応を終了する。この反応の際に消泡剤としてシリコン系樹脂を併用すると、反応が均一に行なえる。

反応方法の如何にかかわらず、イソシアネート基とカルボキシル基あるいは酸無水基との当量比は、0.8:1~1:0.8である。反応成分の添加順序は、いずれでも大差なく、また成分は粉末状でも溶液状でも添加できる。反応速度を上げるために、触媒を反応成分に対し、0.1~0.01%重量加えることもできる。適当な触媒としては、例えばボロントリフルオライドエーテル錯体、酢酸亜鉛、塩化第一錫、塩化亜鉛、p-トルエンスルホン酸、チタンテトラブチレートおよびジブチル錫ジラウレートなどの如き酸性触媒並びに例えばトリエチルアミン、ジメチルアニリンおよびN-メチルモルホリンの如き塩基性触媒が挙げられる。

5

以上のようにして得られるポリカーボジイミドアミド、アミドイミド、およびイミドは、140～300℃に加熱することによつて硬化することができるが、これに該樹脂中のカーボジイミド基に対して当量以下の活性水を有する多官能化合物を架橋剤として粉末または溶液状態で混合し、200℃以上の高温下において、または触媒を添加し90～180℃の温度において、反応させることにより硬化させることもできる。適当な架橋剤としては、例えばメラミン、ペンタエリスリトール、メタフェニレンジアミンおよびトリメチン酸がある。触媒として適当なものはトリフェニルホスフィンオキッド、および1-フェニル-3-メチル-3-ホスフィン-1-オキサイドであり、その使用量は架橋剤に対し1.0～0.1%重量が好ましい。

本発明によつて得られるポリカーボジイミドアミド、アミドイミドおよびイミドは次のごとく特徴を有している。

- ① カーボジイミド基がアミドあるいはイミド基の分解を行なう活性水を有する化合物を捕集するため、硬化樹脂の耐薬品性殊に耐水および耐酸性が向上する。
- ② カーボジイミド基が活性水を有する多官能化合物と架橋反応して熱硬化性樹脂となるため殊に耐熱性が改良される。
- ③ 比較的高価なアミドあるいはスルホン系溶媒よりもむしろ比較的安価なフェノール系溶媒に易溶である。
- ④ カーボジイミド基もさることながらイミドやアミド基の導入により、一般の芳香族ポリイミドやポリイミダゾール等と同程度の耐熱性を有する。

従つて本発明によつて製造されたポリカーボジイミド、アミドイミドおよびイミドは、熱安定性の高い電線被覆、塗料、バインダー、ラミネート、フィルム、接着剤などとして有用である。

次に、本発明を実施例によつて更に具体的に説明する。

実施例 1

温度計及び攪拌棒を付けた4口フラスコに、無水窒素気流中で、カーボジイミド化ジフェニルメタンジイソシアネート(イソシアネート%20.3 $n=0.6$) 71.0g、トリメリット酸無水物33.0g及び無水ジメチルアセタミド104.0gを加え

6

る。80～120℃に加熱攪拌すると炭酸ガスの流出がみられ粘度が増加する。75分後に一部の粘稠な溶液を取り出し、150℃、20分間でフィルムに形成すると淡黄色透明で強靱なフィルムが得られる。このフィルムの赤外スペクトルには、2140 cm^{-1} にカーボジイミド基の、1770及び1720 cm^{-1} にイミド基の、1660 cm^{-1} にアミド基の、それぞれ特性吸収がみられる。なお、反応系は120分で攪拌不能になるが、これは130gのメタクレゾール室温で溶解し暗赤色の溶液になる。

なお、以下に述べる実施例の反応装置および反応の様子は、特別に断らない限り、この実施例と同様である。

実施例 2

実施例1のカーボジイミド化ジフェニルメタンジイソシアネート77.0g、トリメリット酸無水物35.5g、ジメチルアセタミド102.0g及びジブチル錫ジラウレート0.3gを70～80℃に加熱攪拌し、55分後に反応を中止する。このフィルムの性質は実施例1に示したものとまったく同様である。

実施例 3

実施例1のカーボジイミド化ジフェニルメタンジイソシアネート65.0g、ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物52.0g及び無水ジメチルスルホキシド273.0gを70～100℃に加熱攪拌し、30分後に取り出した粘稠溶液からのフィルムは淡黄色透明で強靱であつた。このフィルムの赤外スペクトルには、2150 cm^{-1} にカーボジイミドの、1770及び1720 cm^{-1} にイミド基に基づく特性吸収がみられた。反応系は34分で攪拌不能になるが、これは300gのメタクレゾールに可溶である(等重量のジメチルアセタミドには不溶)。

実施例 4

実施例1のカーボジイミド化ジフェニルメタンジイソシアネート71.0g、ピロメリット酸二無水物37.4g及びジメチルアセタミド108.0gを60～80℃に加熱攪拌し、30分後に取り出した溶液のフィルムは淡黄色でややもろい。34分後に反応系は攪拌不能になる。

実施例 5

実施例1のカーボジイミド化ジフェニルメタン

ジイソシアネート 8.20g とシリコン DC-710 (ダウコーニング社製) 1.0g とを 140℃ に加熱攪拌した中に、粉末化したトリメット酸 2 無水物 3.7.8g を 5 分間要して徐々に添加する。激しく炭酸ガスが流出し増粘する。反応温度を 240℃ に上げると、16 分後に攪拌不可能になる。この発泡体の赤外スペクトルは実施例 1 のフィルムとまったく同様である。

実施例 6

カーボジイミド化ジフェニルメタンジイソシアネート (イソシアネート 8.5, n = 1.0) 3.2.3g、トリメット酸無水物 1.3.6g 及びジメチルアセタミド 5.2.3g を 90~100℃ に加熱攪拌し、5.4 分後に取り出した赤色粘稠液のフィルムは黄色透明で強靱である。反応系は 7.7 分後に攪拌不能となるが、これは約 1.7.0g のメタクレゾールに可溶で暗赤色溶液となる。

実施例 7

実施例 6 のカーボジイミド化ジフェニルメタンジイソシアネート 4.8.2g に 3.2.0g のメタクレゾールを加え、140℃ に加熱攪拌し、15 分後にベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 3.4.1g をジメチルアセタミド 2.7.1.0g に溶かして添加し、さらに 1.8 分後の溶液から黄色透明なややもろいフィルムを得る。反応系は 2.3 分後に沈殿を生じる。

実施例 8

実施例 1 のカーボジイミド化ジフェニルメタンジイソシアネート 7.3.0g、イソフタル酸 2.9.3g 及びジメチルアセタミド 1.0.2.3g を 90~100℃ に 3.0 分、次に 1.2.0~1.3.5℃ に加熱

攪拌し、7.5 分後に一部取り出した溶液のフィルムは炭黄色やや不透明でややもろい。反応系は 4.0 時間後も攪拌可能である。

実施例 9

カーボジイミド化 1-メチルベンゾール-2,6-ジイソシアネート (イソシアネート 8.3.2, n = 1.4) 4.2.2g、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 5.3.7g 及び無水 N-メチルピロリドン 1.4.3.0g を 100~110℃ に加熱攪拌し、2.3 分後の溶液フィルムは黄褐色透明でやや硬い。反応系は 2.9 分後に攪拌不能になる。

実施例 10

実施例 1 のカーボジイミド化ジフェニルメタンジイソシアネート 4.0.0g、トリメット酸無水物 2.1.1g 及びジメチルアセタミド 6.1.1g を 100~105℃ に加熱攪拌し、1.7 分後の溶液のフィルムは黄褐色透明でややもろい。反応系は 2.2 分後に攪拌不能になる。

参考例 1

前記実施例で得られた樹脂の耐熱性を測定した。結果を次に表示する。比較のため、公知の方法で合成したイソシアネート 8.1.3.1, n = 1.3 のカーボジイミド化ジフェニルメタンジイソシアネート (対照例 1)、ジアミノジフェニルメタンとトリメット酸無水物とからのポリイミドアミド (対照例 2) 及びジアミノジフェニルメタンとベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物とからのポリイミド (対照例 3) についても、同様に測定した。なお、耐熱性は一尺度である熱重量分析を空气中、昇温測定 1.0℃/分で測定した分解開始温度で表わした。

	実 施 例			対 照 例		
	1	3	6	1	2	3
略 称	ポリカーボジイミドアミド・イミド	ポリカーボジイミドイミド	ポリカーボジイミドアミド・イミド	ポリカーボジイミド	ポリイミド・イミド	ポリイミド
分解開始温度 (℃)	440~450	540~550	430~440	270~280	440~460	540~560

参考例 2

前記実施例で得られた樹脂の硬化反応と耐熱性へ

の影響を調べた。結果を次に表示する。実施例1、3及び6の樹脂溶液に、樹脂に対し0.5%（重量）の硬化剤を混ぜ、300~320℃に15分間加熱する。架橋後の樹脂はいずれも過剰のメタクレゾールに溶けなくなり、また赤外スペクトルによればカーボジイミド基の特性吸収がみられな

い。架橋による耐熱性への影響は架橋前後の樹脂の分解開始温度とサンプル重量半減温度を対比して示す。なお、比較のため、前記対照例2及び3の各樹脂にそれぞれ架橋剤を上記と同様に与えた場合の結果を併記する。

		架 橋 前		架 橋 後			
				メラミン	トリメジン酸		
実 施 例	1	440~450	730~750	440~450	770~780	450~460	780~790
	3	540~550	850~860	550~560	870~880	550~560	890~900
	6	430~440	720~730	430~450	730~750	450~455	765~770
対 照 例	2	440~460	750~760	410~420	730~750	410~420	730~740
	3	540~560	900~910	510~530	870~880	510~535	875~885

上表において、上段は分解開始温度(℃)、下段はサンプル重量半減温度(℃)であり、熱重量分析測定条件は空气中、昇温速度10℃/分である。

参考例 3

前記実施例1、3および6で得られた樹脂のメタクレゾールに対する溶解性を測定した。結果を次に表示する。比較のため、前記対照例1~3の各樹脂についても同様に測定した。

- : よくとける。
- △ : 膨潤程度に溶ける。
- × : ぜんぜん溶けない。

メタクレゾール樹脂 (重量比)	実 施 例			対 照 例		
	1	3	6	1	2	3
5	○	△	○	○	○	×
10	○	△	○	○	△	×

参考例 4

実施例1、3および6で得られた樹脂のフィルムについて耐薬品性を試験した。その結果を次に示す。比較のため、前記対照例1~3の各樹脂からのフィルムについても同様に試験した。いずれも48時間後の結果である。

試験項目	実 施 例			対 照 例		
	1	3	6	1	2	3
5%苛性ソーダ水溶液	不変	不変	不変	不変	不変	不変

試験項目	実施例			対照例		
	1	3	6	1	2	3
5%硫酸水溶液	不変	不変	不変	不変	不変	不変
飽和水蒸気(60℃)	不変	不変	不変	不変	脆化	不変
ガソリン	不変	不変	不変	不変	脆化	不変

特許請求の範囲

1 有機ジイソシアネートの縮合により得られる
 カーボジイミド化した末端にイソシアネート基を
 有する化合物と、一般式： $X-A-X$ 、 $X-A<$
 Y 又は $Y>A<Y$ (但し、 X はカルボキシル基、
 Y は酸無水基、 A はベンゼン性の不飽和結合で特
 徴づけられる少なくとも1個の環をもつ2~4価
 の基である。)で表わされる多官化合物とを、イ
 ソシアネート基と X 又は Y との当量比0.8:1~

10 1:0.8において反応させることを特徴とする樹
 脂の製法。

引用文献

- 15 仏国特許 1473600
- 英国特許 1105437
- 米国特許 2268586